

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2000-233995**(43)Date of publication of application : **29.08.2000**

(AUG. 29 2000)

(51)Int.Cl.

C30B 29/18
B01J 19/00
// B01J 20/06
B01J 21/08
B01J 23/18(21)Application number : **11-035610**(71)Applicant : **CANON INC**(22)Date of filing : **15.02.1999**(72)Inventor : **KURODA KAZUYUKI**
MIYATA HIROKATSU

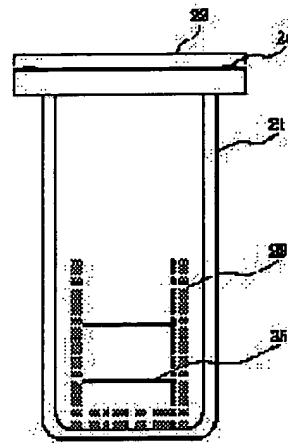
(30)Priority

Priority number : **10347028** Priority date : **07.12.1998** Priority country : **JP****(54) SILICA MESO-STRUCTURE THIN FILM, MESOPOROUS SILICA THIN FILM AND THEIR FORMATION**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a mesoporous thin film which does not crack over a wide range by disposing a meso-structure thin film on a single crystal substrate with the orientation in which the atomic arrangement on the surface has diad symmetry.

SOLUTION: A substrate holder 23 made of acid-proof Teflon is put in a Teflon vessel 21 and a single crystal substrate 25 with orientation in which atomic arrangement in the surface has diad symmetry (e.g. a single crystal having a diamond type structure typified by silicon) is held. An aqueous surfactant solution is adjusted to about \leq pH 2 at which SiO₂ has an isoelectric point by mixing with an acid such as hydrochloric acid and the solution is further mixed with a silicon alkoxide such as tetraethoxysilane. The resulting reactive solution is introduced into the vessel 21 and held at about 60-100°C for about several hr to several months to deposit the objective silica meso-structure thin film on the substrate 25. The film is washed with pure water and dried in air to obtain the objective silica mesoporous thin film.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The silica meso structure thin film characterized by arranging the meso structure thin film on the single crystal substrate of a direction where the atomic arrangement in a front face has symmetric property twice.

[Claim 2] The silica meso structure thin film according to claim 1 whose single crystal substrate of a direction where the atomic arrangement in the aforementioned front face has symmetric property twice is a substrate (110) of the single crystal which has a diamond type structure or a zincblende structure.

[Claim 3] The silica meso structure thin film according to claim 2 or 3 whose aforementioned single crystal material is silicon or a gallium arsenide.

[Claim 4] The silica meso porous thin film characterized by arranging the meso porous thin film on the single crystal substrate of a direction where the atomic arrangement in a front face has symmetric property twice.

[Claim 5] The silica meso porous thin film according to claim 3 whose single crystal substrate of a direction where the atomic arrangement in the aforementioned front face has symmetric property twice is a substrate (110) of the single crystal which has a diamond type structure or a zincblende structure.

[Claim 6] The silica meso porous thin film according to claim 4 or 5 whose aforementioned single crystal material is silicon or a gallium arsenide.

[Claim 7] The creation method of the silica meso structure thin film characterized by forming a meso structure thin film in the creation method of the silica meso structure thin film which understands a silicon alkoxide an added water part and creates it under existence of a surfactant under an acid condition on the single crystal substrate of a direction where the atomic arrangement in a front face has symmetric property twice.

[Claim 8] The creation method of a silica meso structure thin film according to claim 5 that the single crystal substrate of a direction where the atomic arrangement in the aforementioned front face has symmetric property twice is a substrate (110) of the single crystal which has a diamond type structure or a zincblende structure.

[Claim 9] The creation method of a silica meso structure thin film according to claim 7 or 8 that the aforementioned single crystal material is silicon.

[Claim 10] The creation method of a silica meso structure thin film according to claim 7 or 8 that the aforementioned single crystal material is a gallium arsenide.

[Claim 11] The creation method of the silica meso structure thin film according to claim 7 to 10 which holds the aforementioned single crystal substrate in the reaction solution which has the aforementioned surfactant and a silicon alkoxide.

[Claim 12] The creation method of a silica meso structure thin film given in seven to claim 10 term which holds the aforementioned single crystal substrate so that the reaction solution front face which has the aforementioned surfactant and a silicon alkoxide may be touched.

[Claim 13] The creation method of a silica meso structure thin film according to claim 7 to 12 that one [at least] front face of the aforementioned single crystal substrate is ground.

[Claim 14] The creation method of the silica meso structure thin film according to claim 9 which performed processing which removes the oxide layer of the aforementioned single crystal substrate front face with a hydrofluoric-acid solution before making the aforementioned reaction solution contact.

[Claim 15] The creation method of the meso porous silica thin film which removes a surfactant and is made into structure in the air by calcinating the silica meso structure thin film created by the method of claims 7-14.

[Claim 16] The creation method of the meso porous silica thin film which removes a surfactant from the silica meso structure thin film created by the method of claims 7-14 by solvent extraction, and is made into structure in the air.

[Claim 17] The creation method of the meso porous silica thin film which removes a surfactant from the silica meso structure thin film created by the method of claims 7-14 with the fluid of the super-critical state, and is made into structure in the air.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to formation to the substrate of the meso porous body by which pore structure was controlled in more detail in relation to application of the inorganic-oxide porous body used for a catalyst, an adsorbent, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] The porous material is used in various fields, such as adsorption and separation. According to the International Union of Pure and Applied Chemistry, a porous body is classified into meso porous and macro porous 50nm or more porous pore size is micro porous 2nm or less and 2-50nm. a micro -- zeolites, such as a natural aluminosilicate and a synthetic aluminosilicate, metallic phosphate, etc. are known by the porous porous body These are used as a reaction container of the alternative adsorption using the size of pore, configuration alternative catalytic reaction, and molecule size.

[0003] ** by which pore size is about 1.5nm at the maximum, and composition of a solid-state with a still bigger path cannot stick to a micro pore in the micro porous crystal reported -- in order to perform adsorption of a high compound and a reaction, it is an important technical problem Although silica gel, pillar-sized clay, etc. were known as matter which has such a big pore, in these, the distribution of pore size was large, and control of pore size was a problem.

[0004] The composition of a meso porous silica which has the structure which the meso pore to which the path was equal arranged in the shape of [of a bee] a nest was developed by two methods different almost simultaneous in such a background. One side is matter called MCM-41 which are made to understand the alkoxide of silicon an added water part, and are compounded to the bottom of existence of a surfactant which is indicated by the 359th volume 710 pages of Nature, and another side is matter called FSM-16 which are made to intercalate alkylammonium between the layers of the money dynamite which is a kind of a stratified silicic acid which is indicated by 1993-volume 680 pages of Journal of Chemical Society Chemical Communications, and are compounded. These both are considered that the aggregate of a surfactant serves as mold and structure control of a silica is performed. ** by which these matter does not go into the pore of a zeolite -- it is not only a material very useful as a catalyst over a high molecule, but the application to high-performance material, such as an optical material and electronic material, is considered

[0005] When applying the meso porous porous body which has such regular pore structure to high-performance material fields other than a catalyst, the technology of holding such material uniformly on a substrate is important. As a method of creating a uniform meso porous thin film on a substrate, there are a method by spin coat which is indicated by 1996-volume 1149 pages of Chemical Communications, for example, a method by DIP coat which is indicated by the 389th volume 364 pages of Nature, a method of depositing a film on a solid-state front face which is indicated by the 379th volume 703 pages of Nature, etc.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there was a trouble which is described below in the creation method of the meso structure thin film of these former. That is, in the case of a spin coat film etc., there is no directivity of the meso structure covering the whole film, and orientation of the pore cannot be carried out. Moreover, the substrate dependency of the film which is formed in the case of the method of on the other hand depositing the meso structure on a substrate is large, and formation of a flat film with directivity is restricted to a substrate like the cleavage plane of a mica or graphite, and these substrates will be hard to be called desirable substrate, if size, rigidity, conductivity, etc. are taken into consideration for the application to an optical material or electronic material.

[0007] Moreover, a crack was not able to go into the depositing film and the film which continued over the whole substrate was not able to be formed.

[0008] For this reason, the method for forming on the practical substrate which has conductivity was searched for so that a crack might not be produced for the meso porous thin film which has a stacking tendency over the latus range of a substrate.

[0009]

[Means for Solving the Problem] this invention was made in view of the above-mentioned trouble, and offers the easy method of forming the meso porous thin film which has a stacking tendency on a practical substrate, without producing a crack in the latus range.

[0010] Then, let this invention be the silica meso structure thin film characterized by arranging the meso structure thin film on the single crystal substrate of a direction where the atomic arrangement in a front face has symmetric property twice.

[0011] Furthermore, the silica meso structure thin film whose single crystal substrate of a direction where the atomic arrangement in the aforementioned front face has symmetric property twice is a substrate (110) of the single crystal which has a diamond type structure or a zincblende structure is desirable.

[0012] Then, let this invention be the meso porous silica thin film characterized by arranging the meso porous thin film on the single crystal substrate of a direction where the atomic arrangement in a front face has symmetric property twice.

[0013] Furthermore, the meso porous silica thin film whose single crystal substrate of a direction where the atomic arrangement in the aforementioned front face has symmetric property twice is a substrate (110) of the single crystal which has a diamond type structure or a sphalerite type is desirable.

[0014] Moreover, in this invention, it considers as the creation method of the silica meso structure thin film characterized by forming a meso structure thin film on the single crystal substrate of a direction where the atomic arrangement in a front face has symmetric property twice under an acid condition in the creation method of the silica meso structure thin film which understands a silicon alkoxide an added water part and creates it under existence of a surfactant. There is a substrate (110) of the single crystal which has a diamond type structure or a zincblende structure as most general thing of the single crystal substrate of a direction where the atomic arrangement in a front face has symmetric property twice, and as a single crystal substrate material, when silicon and a gallium arsenide are used, the thin film of a good stacking tendency can be obtained.

[0015] the meso structure said here showing the thing of a state [having held the aggregate of a surfactant in meso pore], removing a surfactant from the meso structure, and making the inside of meso pore hollow -- meso -- it becomes the porous matter

[0016] In this case, even if held in a reaction solution, the substrate at the time of depositing a film on a substrate may be held so that a reaction solution front face may be touched in the near front face where orientation of a substrate was given. In order to form a flat meso structure thin film, as for the substrate (110) of the single crystal to be used, it is desirable to use that by which the front face was ground.

[0017] Moreover, since the natural oxidation film is formed in the single crystal substrate front face when using silicon as a single crystal substrate, if a silicon substrate is processed with a hydrofluoric-acid solution and a surface oxide film is removed just before film formation, the meso structure thin film which has a good orientation state can be obtained. Since a surface oxide phase is removable with an acid reaction solution in the case of a gallium-arsenide substrate, this operation is unnecessary.

[0018] Furthermore, this invention is the formation method of the meso porous thin film by removing a surfactant from the meso structure thin film created by the above-mentioned method. Although the method of removing a surfactant from the meso structure has baking of the meso structure, extraction by the solvent, a method using the fluid of the super-critical state, etc., it is possible to use, if it is the way a surfactant is removable, without destroying meso pore structure even if it is also by methods other than this. Hereafter, this invention is explained using an embodiment.

[0019]

[Embodiments of the Invention] The reaction container used for formation of the meso structure thin film of this invention is the thing of composition like drawing 2. If the quality of the material of a reaction container has the resistance over a chemical, especially an acid, there is especially no limitation and it can use a thing like polypropylene or Teflon. Into the reaction container, the substrate electrode holder of the acid-proof quality of the material is placed like drawing 2, and a substrate is held using this. Although drawing 2 has shown the example which holds a substrate horizontally, maintenance of a substrate is not limited horizontally. Moreover, although it is common to hold in a solution like drawing 3 (A) as for the substrate, when the near front face where orientation of a substrate was given like drawing 3 (B) is held so that a reaction solution front face may be touched, it can form the same film. A reaction container may be put into the airtight container of the rigid high quality of the material still like stainless steel so that it may not be destroyed, even if a pressure is applied into a reaction.

[0020] In this drawing, a reaction solution mixes acids, such as a hydrochloric acid, in surfactant solution, and mixes the alkoxide of silicon like a tetrapod ethoxy silane to what was adjusted to less than [pH=2] which is the isoelectric point of SiO₂. A surfactant is suitably chosen from a cation nature surfactant like the 3rd class alkylammonium, an alkylamine, a nonionic surfactant like a polyethylene oxide, etc. The length of the surfactant molecule to be used is decided according to the pore size of the target meso structure. Moreover, in order to enlarge the path of a surfactant micell, you may add an additive like a mesitylene. As for the concentration of a surfactant, the optimal concentration is suitably determined by the kind of surfactant.

[0021] An acidity side, near the isoelectric point, especially the generating speed of precipitation of SiO₂ is small, and precipitation does not generate it momentarily after addition of an alkoxide like [in the case of the reaction under basic conditions].

[0022] The atomic arrangement in a front face uses for a substrate the single crystal of the diamond type structure represented by silicon, or the substrate (110) of the zincblende structure represented by the gallium arsenide as a single crystal substrate of the direction which has symmetric property twice. Generally the influence which it has on the stacking tendency of the meso complex thin film in which there are especially no restrictions in the size of a substrate, and the dope kind to a substrate and resistance of a substrate are formed, and a continuity is very small. The off-angle from the direction (110) of the crystal orientation of a substrate is so good that it is small.

[0023] The meso structure of a silica can be deposited on a substrate on such conditions. The temperature at the time of making it deposit is chosen in an about 60-100-degree C temperature field. There is an inclination for the structure of a meso pore where reaction temperature is formed in a low case to be confused. As for reaction time, such a film with it is formed in several hours - about several months that time is short. [thin]

[0024] Thus, after pure water washes the film formed on the substrate, the air drying of it is carried out in air, and a silica meso complex thin film is obtained.

[0025] A meso porous silica thin film can be created by removing the surfactant micell of a template from this silica meso complex. Removal of a surfactant is chosen from baking, extraction by the solvent, extraction by the fluid of the super-critical state, etc. For example, a surfactant can be completely removed from a meso structure thin film by calcinating at 550 degrees C for 10 hours among air, without destroying most meso structures. Moreover, if meanses, such as solvent extraction, are used, although removal of 100% of surfactant is difficult, it can prevent oxidization of the substrate single crystal material which happens at the time of baking.

[0026] By depositing the meso structure in the low side of the symmetric property of a crystalline substrate, the summary of this invention described above grew up the particle in the specific direction of a crystalline substrate, and arranged the direction of the pore in a particle over the whole film.

[0027] Hereafter, although this invention is further explained to a detail using an example, this invention is not limited to these examples and also contains that from which a surfactant kind, an alkoxide kind, a reaction condition, etc. differ within limits by which this invention is attained.

[0028] The thin film which has the 1-dimensional conductivity which made the metal nano wire form in the interior of the pore by introducing and calcinating an organic-metal molecule as what [use-/ a thing] of the stacking-tendency meso porous silica thin film of this invention for example can be mentioned.

[0029]

[Example] (Example 1) this example is an example which created the silica meso structure thin film and the meso porous silica thin film on the silicon-single-crystal (110) substrate.

[0030] After cutting one side polish, p type, and Si (110) substrate of 100ohms of specific resistance cm into a 2cmx2cm size, it processed with 1% of hydrofluoric-acid solution, and the surface natural oxidation film was removed. Since the front face of a silicon wafer will become hydrophobic if a natural oxidation film is removed, removal of a natural oxidation film can be checked. After this processing, after pure water fully washed the substrate, it inserted into the substrate electrode holder so that a polished surface might become downward, and put into the Teflon container.

[0031] After dissolving 2.82g of cetyl trimethylammonium chlorides in 89.6ml pure water, 72.1ml of hydrochloric acids was added 36%, and it stirred for 2 hours, and considered as the acidic solution of a surfactant. Tetrapod ethoxy silane (TEOS) 1.78ml is added to this solution, and it stirs for 2 minutes and 30 seconds, and puts in into the Teflon container of the composition of drawing 2 containing the substrate electrode holder holding the above-mentioned substrate, and the substrate was held in the solution. Final solution composition is a mole ratio and is an H₂O 100:HCl 10.5:cetyl trimethylammonium chloride. 0.11:TEOS It is 0.10. This container was covered, and after putting into the airtight container of further the product made from stainless steel, it held in the oven kept at 80 degrees C. The holding time was made into 2 hours - two weeks.

[0032] The substrate contacted in the predetermined time reaction solution was taken out from the container, and after pure water fully washed, it was used as a sample.

[0033] After drying the substrate contacted in the reaction solution for 2 hours, the configuration observed with the optical microscope of the meso structure created on the substrate (110) is typically shown in drawing 4 (A). As shown in this drawing, on the substrate (110), each particle was extended by 1 shaft orientations, and the direction of a major axis of the particle had gathered towards simultaneously regularity. On the substrate held for one week, the continuous film which has gloss is formed into the reaction container, and it gazed at the organization of a long and slender configuration which has directivity as shown in drawing 4 (B).

[0034] The substrate in which the thin film of this silica meso structure was formed was analyzed by X-ray diffraction analysis. Consequently, hexagonal structure of 3.50nm of spacings (100) The strong diffraction peak which belongs to a field was checked, and it was confirmed that this thin film has hexagonal pore structure. Since a diffraction peak was not accepted in the field of a wide angle, it turns out that the silica which constitutes a wall is amorphous.

[0035] In order to investigate the orientation of the meso pore in this silica meso structure, the edge portion of the particle of drawing 4 (A) was observed with the high resolution scanning electron microscope. Consequently, as typically shown in drawing 5, stripes with an interval of about 40A were observed in parallel with the direction of a major axis of a particle. This striped pattern was accepted also with the edge of the organization on a continuation film. From this, the orientation of the meso pore within the meso porous silica film created by this example was checked.

[0036] The substrate which created the thin film of this silica meso structure was put into the muffle furnace, the temperature up was carried out to 550 degrees C by 1-degree-C programming rate for /, and it calcinated in air for 10 hours. As compared with baking before, the big difference was not accepted in the configuration on the front face of a substrate after baking. Furthermore, as a result of X-ray diffraction analysis of the thin film after baking, the strong diffraction peak of 3.3nm of spacings was observed, and it was confirmed that hexagonal pore structure is held. After baking, the diffraction peak was not checked in a wide angle field, but it was checked that the silica of a wall is still amorphous. Moreover, it was confirmed that the organic substance component which already originates in a surfactant does not remain in the sample after this baking by analysis of an infrared absorption spectrum etc.

[0037] When the thin film before and behind baking was cut using the focal flume-on beam (FIB) in the direction perpendicular to the direction of a major axis of long and slender structure which is observed by drawing 4 and transmission-electron-microscope (transverse electromagnetic) observation of a cross section was performed, in any case, the

pore of hexagonal structure was checked by the cross section, and carrying out orientation of the meso pore in this direction was checked also here. The ** type view at the time of observing the cross section of a silica meso complex thin film is shown in drawing 1.

[0038] Thus, silica meso complex and the continuation film which has the stacking tendency of a meso porous silica were able to be formed on the silicon (110) substrate.

[0039] In this example, when it held instead of holding a substrate in a solution so that a polished surface (110) may be contacted on a solution front face, the same silica meso complex thin film of structure and the meso porous silica thin film were able to be created.

[0040] (Example of comparison) After cutting one side polish, p type, Si (100) of 100ohms of specific resistance cm, and (111) a substrate into a 2cmx2cm size, it processed with 1% of hydrofluoric-acid solution like the example 1, and the surface natural oxidation film was removed. After this processing, after pure water fully washed the substrate, it inserted into the substrate electrode holder so that a polished surface might become downward, and put into the Teflon container.

[0041] In Si (100) substrate, the atomic arrangement in a front face has symmetric property 4 times, and the surface atomic arrangement has symmetric property 3 times in the substrate (111).

[0042] After having adjusted the surfactant solution of the same composition as an example 1, adding TEOS of an example 1 and the amount of said and stirring for 2 minutes and 30 seconds, it puts in into the Teflon container containing the substrate electrode holder holding the above-mentioned substrate, and the substrate was held in the solution. After putting into the airtight container same after this made from stainless steel as an example 1, it held in the oven kept at 80 degrees C. The holding time was made into 2 hours - two weeks.

[0043] The substrate contacted in the predetermined time reaction solution was taken out from the container, and after pure water fully washed, it was used as a sample.

[0044] After drying the substrate to be contacted in a reaction solution for one day, the configuration observed with the optical microscope of the meso structure film created on the substrate (111) is typically shown in drawing 6. As shown in this drawing, on the substrate (111), each particle did not gather in the specific direction, but fusion of random particles was checked. By the sample held in the one-week or more reaction container, although the film with the continuous gloss was obtained, it gazed at the random stripe-like organization which originates in a grain boundary in an optical microscope. (100) It was almost same with the structure where the configuration of the film formed on a substrate is also formed on a substrate (111).

[0045] The orientation of the meso pore inside a particle was investigated using the high resolution scanning electron microscope like the example 1. Consequently, in the edge of the particle of a random configuration, the stripe of the shape of stripes parallel to the configuration of a particle was observed, and having not carried out uniaxial orientation of the meso pore inside a film in a field was checked.

[0046] (Example 2) this example is an example at the time of using the substrate (110) of a gallium arsenide as a substrate.

[0047] After cutting one side polish, p type, and the GaAs (110) substrate of 100ohms of specific resistance cm into a 2cmx2cm size, it inserted into the substrate electrode holder so that a polished surface might become downward, and held in the solution of the same composition as what was used in the example 1 in the Teflon container. The holding time was made into 2 hours and two weeks.

[0048] The substrate contacted in the predetermined time reaction solution was taken out from the container, and after pure water fully washed, it was used as a sample.

[0049] the configuration observed on the silicon (110) substrate when it observed with the optical microscope, after drying the GaAs (110) substrate contacted in the reaction solution -- almost -- the same -- the deposit of the long and slender meso structure particle to which the direction was equal was checked On the substrate held for one week, the continuous film which has gloss is formed into the reaction container, and it gazed at the organization of a long and slender configuration which has directivity like the case where it is silicon (110).

[0050] Like the case of an example 1, as a result of examining the structure of this film, it was checked by X-ray diffraction analysis that the silica meso structure thin film which has hexagonal pore structure like a silicon-substrate top is formed also on a gallium-arsenide substrate.

[0051] When the high resolution scanning electron microscope investigated the orientation of the meso pore in this silica meso structure, the stripe with an interval of about 40A was observed by the direction of a major axis of a particle, and parallel at the edge of the particle which carried out orientation like the case of the silicon substrate of an example 1, and the orientation of the meso pore within a film was checked.

[0052] When this meso structure thin film was immersed into ethanol and extraction was tried at 70 degrees C for 24 hours, 90% or more of surfactant was once removed from the silica meso structure thin film by extraction. By the sample which repeated the same extract operation twice and performed it, 95% or more of surfactant was removable. The meso porous silica was obtained by drying the thin film after extraction and removing ethanol.

[0053] Although it was difficult for the way used for this example solvent extraction removes a surfactant micell to remove a surfactant completely, it was shown that it is effective in heat treatment in an oxidizing atmosphere as a method excluding a surfactant from the silica meso complex thin film formed on the comparatively weak substrate.

[0054] (Example 3) this example is an example which removed the surfactant and created the orientation meso porous silica thin film by extraction using the fluid of the super-critical state from the silica meso complex formed on the substrate. an example 1 -- the same -- the silica meso structure thin film was created in the procedure as an example 1 in which it is the same on a silicon

(110) substrate

[0055] This meso structure thin film is immersed into ethanol, and the liquid phase in complex is completely replaced by ethanol. In this case, as the example 3 described, a surfactant is eluted in ethanol. Then, the thin film sample was paid into the super-criticality dryer of composition like drawing 7 , and the organic substance was extracted by the super-critical condition of 31 degrees C and 72.8 atmospheric pressure, using a carbon dioxide as a fluid. It was checked that the organic substance was hardly able to remain in the meso porous silica after making it dry under a super-critical condition, but the surfactant had been removed nearly completely by analysis of an infrared absorption spectrum etc. drawing 7 -- setting -- 71 -- CO2 bomb and 72 -- a chiller and 73 -- a pump and 74 -- in a heater and 77, separator and 78 show a gas meter and 79 shows [a pre-heater and 75 / an extractor and 76] a bulb

[0056] The method used by this example is a method that a surfactant can be removed more completely, in low temperature, although equipment more complicated than the method stated in the example 3 is needed.

[0057] Moreover, a meso porous silica thin film can be obtained in the dryness using the fluid of the super-critical state, without completely destroying meso structure; since stress generated at the time of dryness can be set to 0.

[0058]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, the atomic arrangement in a front face can form the silica meso complex thin film which has a stacking tendency, and a meso porous silica thin film by using the substrate (110) of the single crystal which has the single crystal substrate of the direction which has symmetric property twice, for example, a diamond type structure, and a zinblende structure.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-233995

(P2000-233995A)

(43)公開日 平成12年8月29日(2000.8.29)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 3 0 B 29/18		C 3 0 B 29/18	4 G 0 6 6
B 0 1 J 19/00		B 0 1 J 19/00	M 4 G 0 6 9
// B 0 1 J 20/06		20/06	B 4 G 0 7 5
21/08		21/08	Z 4 G 0 7 7
23/18		23/18	Z
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 8 頁)			

(21)出願番号 特願平11-35610

(22)出願日 平成11年2月15日(1999.2.15)

(31)優先権主張番号 特願平10-347028

(32)優先日 平成10年12月7日(1998.12.7)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 黒田 一幸

東京都新宿区大久保3丁目4番1号

(72)発明者 宮田 浩克

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74)代理人 100090538

弁理士 西山 恵三 (外2名)

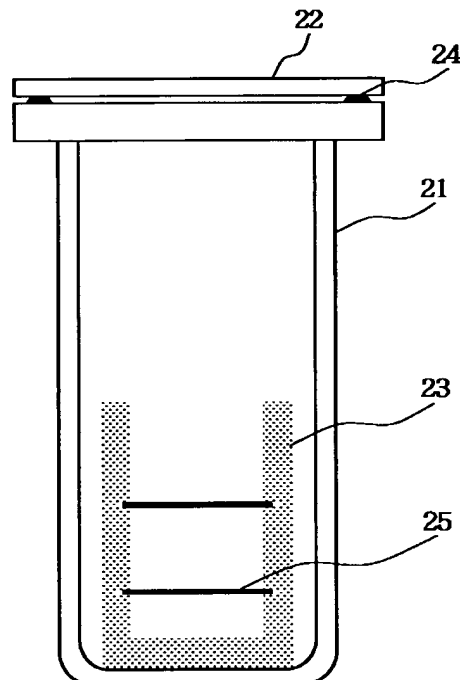
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シリカメソ構造体薄膜及びメソポーラスシリカ薄膜及びシリカメソ構造体薄膜の作成方法及びメソポーラスシリカ薄膜の作成方法

(57)【要約】

【課題】 本発明の目的は、配向性を有するメソポーラス薄膜を、基板の広い範囲にわたってクラックを生じないように、導電性を有する実用的な基板上に形成することにある。

【解決手段】 そこで、本発明では、表面における原子配列が2回対称性を有するような方位の単結晶基板上にメソポーラス薄膜が配置されている構成をとる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面における原子配列が2回対称性を有するような方位の単結晶基板上にメソ構造体薄膜が配置されていることを特徴とするシリカメソ構造体薄膜。

【請求項2】 前記表面における原子配列が2回対称性を有するような方位の単結晶基板がダイヤモンド型構造、もしくは閃亜鉛鉱型構造を有する単結晶の(110)基板である請求項1に記載のシリカメソ構造体薄膜。

【請求項3】 前記単結晶材料がシリコン又は砒化ガリウムである請求項2又は請求項3に記載のシリカメソ構造体薄膜。

【請求項4】 表面における原子配列が2回対称性を有するような方位の単結晶基板上にメソポーラス薄膜が配置されていることを特徴とするシリカメソポーラス薄膜。

【請求項5】 前記表面における原子配列が2回対称性を有するような方位の単結晶基板がダイヤモンド型構造、もしくは閃亜鉛鉱型構造を有する単結晶の(110)基板である請求項3に記載のシリカメソポーラス薄膜。

【請求項6】 前記単結晶材料がシリコン又は砒化ガリウムである請求項4又は請求項5に記載のシリカメソポーラス薄膜。

【請求項7】 酸性条件下、界面活性剤の存在下においてケイ素アルコキシドを加水分解して作成するシリカメソ構造体薄膜の作成方法において、表面における原子配列が2回対称性を有するような方位の単結晶基板上にメソ構造体薄膜を形成することを特徴とするシリカメソ構造体薄膜の作成方法。

【請求項8】 前記表面における原子配列が2回対称性を有するような方位の単結晶基板がダイヤモンド型構造、もしくは閃亜鉛鉱型構造を有する単結晶の(110)基板である請求項5に記載のシリカメソ構造体薄膜の作成方法。

【請求項9】 前記単結晶材料がシリコンである請求項7又は請求項8に記載のシリカメソ構造体薄膜の作成方法。

【請求項10】 前記単結晶材料が砒化ガリウムである請求項7又は請求項8に記載のシリカメソ構造体薄膜の作成方法。

【請求項11】 前記単結晶基板を前記界面活性剤及びケイ素アルコキシドを有する反応溶液中に保持する請求項7～10に記載のシリカメソ構造体薄膜の作成方法。

【請求項12】 前記単結晶基板を前記界面活性剤及びケイ素アルコキシドを有する反応溶液表面に接するように保持する請求項7～10項に記載のシリカメソ構造体薄膜の作成方法。

【請求項13】 前記単結晶基板の少なくとも一方の表面が研磨されている請求項7～12に記載のシリカメソ

構造体薄膜の作成方法。

【請求項14】 前記反応溶液と接触させる前に前記単結晶基板表面の酸化層をフッ化水素酸溶液で除去する処理を施した請求項9に記載のシリカメソ構造体薄膜の作成方法。

【請求項15】 請求項7～14の方法で作成されたシリカメソ構造体薄膜を焼成することにより界面活性剤を除去し中空の構造とするメソポーラスシリカ薄膜の作成方法。

【請求項16】 請求項7～14の方法で作成されたシリカメソ構造体薄膜から溶剤抽出によって界面活性剤を除去し、中空の構造とするメソポーラスシリカ薄膜の作成方法。

【請求項17】 請求項7～14の方法で作成されたシリカメソ構造体薄膜から超臨界状態の流体によって界面活性剤を除去し、中空の構造とするメソポーラスシリカ薄膜の作成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、触媒や吸着剤などに用いられる無機酸化物多孔体の応用に関連し、より詳しくは、細孔構造の制御されたメソ多孔体の基板への形成に関するものである。

【0002】

【従来の技術】多孔質材料は、吸着、分離など様々な分野で利用されている。IUPACによれば、多孔体は、細孔径が2nm以下のマイクロポーラス、2～50nmのメソポーラス、50nm以上のマクロポーラスに分類される。マイクロポーラスな多孔体には天然のアルミノケイ酸塩、合成アルミノケイ酸塩等のゼオライト、金属リン酸塩等が知られている。これらは、細孔のサイズを利用した選択的吸着、形状選択的触媒反応、分子サイズの反応容器としての利用されている。

【0003】報告されているマイクロポーラスクリスタルにおいては、細孔径は最大で1.5nm程度であり、さらに径の大きな固体の合成はマイクロポアには吸着できないような嵩高い化合物の吸着、反応を行うために重要な課題である。この様な大きなポアを有する物質としてシリカゲル、ヒラー化粘土等が知られていたが、これらにおいては細孔径の分布が広く、細孔径の制御が問題であった。

【0004】この様な背景の中、径の揃ったメソポアが蜂の巣状に配列した構造を有するメソポーラスシリカの合成が、ほぼ同時に異なる二つの方法で開発された。一方は、Nature第359巻710ページに記載されているような界面活性剤の存在下においてケイ素のアルコキシドを加水分解させて合成されるMCM-41と呼ばれる物質であり、他方は、Journal of Chemical Society Chemical Communicationsの1993巻680ページに記載されているような、層状ケイ酸の一種であるカネマイトの層間にアル

キルアンモニウムをインターカレートさせて合成されるFSM-16と呼ばれる物質である。この両者ともに、界面活性剤の集合体が鋳型となってシリカの構造制御が行われていると考えられている。これらの物質は、ゼオライトのポアに入らないような嵩高い分子に対する触媒として非常に有用な材料であるだけでなく、光学材料や電子材料等の機能性材料への応用も考えられている。

【0005】このような規則的な細孔構造を有するメソポーラス多孔体を、触媒以外の機能性材料分野に応用する場合、これらの材料を基板上に均一に保持する技術が重要である。基板上に均一なメソポーラス薄膜を作成する方法としては、例えばChemical Communicationsの1996巻1149ページに記載されているようなスピコートによる方法、Nature第389巻364ページに記載されているようなディップコートによる方法、Nature第379巻703ページに記載されているような固体表面に膜を析出させる方法等がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これら従来のメソ構造体薄膜の作成方法には以下に述べるような問題点があった。すなわち、スピコート膜等の場合には膜全体にわたってのメソ構造体の方向性がなく、ポアを配向させることができない。また、一方メソ構造体を基板上に析出させる方法の場合には形成される膜の基板依存性が大きく、方向性を持った平坦な膜の形成は雲母やグラファイトのへき開面のような基板に限られており、これらの基板は光学材料や電子材料への応用のためにはサイズ、剛性、導電性等を考慮すると、好ましい基板とは言い難い。

【0007】また、析出した膜には、クラックが入ってしまい、基板全体にわたって連続した膜を形成することができなかった。

【0008】このため、配向性を有するメソポーラス薄膜を、基板の広い範囲にわたってクラックを生じないように、導電性を有する実用的な基板上に形成するための方法が求められていた。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は上記問題点に鑑みなされたもので、実用的な基板上に、配向性を有するメソポーラス薄膜を広い範囲においてクラックを生じさせずに形成する簡単な方法を提供するものである。

【0010】そこで、本発明は、表面における原子配列が2回対称性を有するような方位の単結晶基板上にメソ構造体薄膜が配置されていることを特徴とするシリカメソ構造体薄膜とする。

【0011】更に、前記表面における原子配列が2回対称性を有するような方位の単結晶基板がダイヤモンド型構造、もしくは閃亜鉛鉱型構造を有する単結晶の(110)基板であるシリカメソ構造体薄膜が好ましい。

【0012】そこで、本発明は、表面における原子配列

が2回対称性を有するような方位の単結晶基板上にメソポーラス薄膜が配置されていることを特徴とするメソポーラスシリカ薄膜とする。

【0013】更に、前記表面における原子配列が2回対称性を有するような方位の単結晶基板がダイヤモンド型構造、もしくは閃亜鉛鉱型を有する単結晶の(110)基板であるメソポーラスシリカ薄膜が好ましい。

【0014】また、本発明では、酸性条件下、界面活性剤の存在下においてケイ素アルコキシドを加水分解して作成するシリカメソ構造体薄膜の作成方法において、表面における原子配列が2回対称性を有するような方位の単結晶基板上にメソ構造体薄膜を形成することを特徴とするシリカメソ構造体薄膜の作成方法とする。表面における原子配列が2回対称性を有するような方位の単結晶基板の最も一般的なものとしてダイヤモンド型構造、もしくは閃亜鉛鉱型構造を有する単結晶の(110)基板があり、単結晶基板材料として、シリコン、砒化ガリウムを用いた場合に良好な配向性の薄膜を得ることができる。

【0015】ここで言うメソ構造体とは、界面活性剤の集合体をメソ細孔内に保持したままの状態のものを示し、メソ構造体から界面活性剤を除去してメソ細孔内を中空にすることによってメソポーラスな物質となる。

【0016】この場合、基板上に膜を析出させる際の基板は、反応溶液中に保持されても、基板の配向の施された側の表面を反応溶液表面に接するように保持されてもよい。使用する単結晶の(110)基板は、平坦なメソ構造体薄膜を形成するために表面が研磨されたものを用いるのが望ましい。

【0017】また、単結晶基板としてシリコンを用いる場合には、単結晶基板表面には自然酸化膜が形成されているため、膜形成の直前にシリコン基板をフッ化水素酸溶液で処理して表面の酸化膜を除去すると良好な配向状態を有するメソ構造体薄膜を得ることができる。砒化ガリウム基板の場合には、表面の酸化物相は酸性の反応溶液によって除去可能であるために、この操作は不要である。

【0018】さらに本発明は、上記の方法によって作成されたメソ構造体薄膜から界面活性剤を除去することによるメソポーラス薄膜の形成方法である。メソ構造体から界面活性剤を除去する方法は、メソ構造体の焼成、溶剤による抽出、超臨界状態の流体を用いる方法等があるが、これ以外の方法でもであってもメソ細孔構造を破壊することなく界面活性剤を除去できる方法であれば用いることが可能である。以下、実施態様を用いて本発明を説明する。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明のメソ構造体薄膜の形成に用いる反応容器は、例えば図2の様な構成のものであり、反応容器の材質は、薬品、特に酸に対する耐性を有

するものであれば特に限定はなく、ポリプロピレンやテフロンのようなものを用いることができる。反応容器内には、耐酸性の材質の基板ホルダーが例えば図2の様に置かれており、基板はこれを用いて保持される。図2は基板を水平に保持する例を示してあるが、基板の保持は水平に限定されるものではない。また、基板は、図3

(A)の様に溶液中に保持するのが一般的だが、図3(B)の様に基板の配向の施された側の表面を反応溶液表面に接するように保持した場合にも同様の膜を形成することができる。反応容器は、反応中に圧力がかかって

も破壊されないように、さらにステンレスのような剛性の高い材質の密閉容器に入れることもある。
【0020】この図において、反応溶液は界面活性剤水溶液に塩酸等の酸を混合し、 SiO_2 の等電点である $\text{pH}=2$ 以下に調整したものに、テトラエトキシシランの様なケイ素のアルコキシドを混合したものである。界面活性剤は、3級アルキルアンモニウムのようなカチオン性界面活性剤、アルキルアミンやポリエチレンオキシドのような非イオン性界面活性剤等の中から適宜選択される。使用する界面活性剤分子の長さは、目的のメソ構造の細孔径に応じて決められる。また、界面活性剤ミセルの径を大きくするために、メシチレンのような添加物を加えても良い。界面活性剤の濃度は界面活性剤の種類によって適宜最適濃度が決定される。

【0021】酸性側、特に等電点の近くでは SiO_2 の沈殿の発生速度は小さく、塩基性条件の下での反応の場合のようにアルコキシドの添加後瞬間的に沈殿が発生することはない。

【0022】基板には、表面における原子配列が2回対称性を有する方位の単結晶基板として、シリコンに代表されるダイヤモンド型構造の単結晶、もしくは砒化ガリウムに代表される閃亜鉛鉱型構造の(110)基板を用いる。基板の大きさに特に制約はなく、また、基板へのドーパ種、基板の抵抗が形成されるメソ複合体薄膜の配向性、連続性に与える影響は一般的に非常に小さい。基板の結晶方位の(110)方向からのオフアングルは小さいほど良い。

【0023】この様な条件で基板上にシリカのメソ構造体を析出させることができる。析出させる際の温度は60~100℃程度の温度領域において選択される。反応温度が低い場合には、形成されるメソポアの構造が乱れる傾向がある。反応時間は数時間~数ヶ月程度で、時間が短いほど薄い膜が形成される。

【0024】この様にして基板上に形成された膜は、純水で洗浄した後に空气中で自然乾燥させ、シリカメソ複合体薄膜が得られる。

【0025】このシリカメソ複合体からテンプレートの界面活性剤ミセルを除去することでメソポーラスシリカ薄膜を作成することができる。界面活性剤の除去は、焼成、溶剤による抽出、超臨界状態の流体による抽出等の

中から選択される。例えば、空气中、550℃で10時間焼成することによって、メソ構造をほとんど破壊することなくメソ構造体薄膜から完全に界面活性剤を除去することができる。また、溶剤抽出等の手段を用いると、100%の界面活性剤の除去は困難ではあるものの、焼成時に起こる基板単結晶材料の酸化を防ぐことが可能である。

【0026】以上述べた本発明の要旨は、結晶性の基板の対称性の低い面にメソ構造体を析出させることによって、結晶性基板の特定方向に粒子を成長させ、膜全体にわたって粒子内のポアの方向を描いたというものである。

【0027】以下、実施例を用いてさらに詳細に本発明を説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではなく、本発明が達成される範囲内で、界面活性剤種、アルコキシド種、及び反応条件等が異なるものも含有する。

【0028】本発明の配向性メソポーラスシリカ薄膜の用途的なものとしては、例えば、そのポア内部に有機金属分子を導入、焼成することで金属ナノワイヤを形成させた1次元の導電性を有する薄膜などを挙げることができる。

【0029】

【実施例】(実施例1)本実施例は、シリコン単結晶(110)基板上にシリカメソ構造体薄膜、及びメソポーラスシリカ薄膜を作成した例である。

【0030】片面研磨、p型、比抵抗100Ωcmの $\text{Si}(110)$ 基板を2cm×2cmの大きさにカットした後、1%のフッ化水素酸溶液で処理し、表面の自然酸化膜を除去した。自然酸化膜が除去されるとシリコンウェハーの表面は疎水性になるために自然酸化膜の除去を確認することができる。この処理の後、基板を純水で十分に洗浄した後に、研磨面が下向きになるように基板ホルダーに挟み、テフロン容器中に静置した。

【0031】セチルトリメチルアンモニウム塩化物2.82gを89.6mlの純水に溶解した後、36%塩酸を72.1ml添加して2時間攪拌し、界面活性剤の酸性溶液とした。この溶液にテトラエトキシシラン(TEOS)1.78mlを加え、2分30秒攪拌し、上記基板を保持した基板ホルダーの入った図2の構成のテフロン容器に入れ、基板が溶液中に保持されるようにした。最終的な溶液組成はモル比で、 H_2O 100 : HCl 110.5 : セチルトリメチルアンモニウム塩化物 0.11 : TEOS 0.10である。この容器に蓋をし、さらにステンレス製の密閉容器に入れた後に80℃に保ったオープン中に保持した。保持時間は、2時間~2週間とした。

【0032】所定の時間反応溶液と接触させた基板は、容器から取り出し、純水で十分に洗浄した後に試料として用いた。

【0033】反応溶液と2時間接触させた基板を乾燥させた後に、(110)基板上に作成されたメソ構造体の光学顕微鏡で観察された形状を模式的に図4(A)に示す。この図に示したように、(110)基板上では、個々の粒子が一軸方向に延伸されたようになっており、かつ、その粒子の長軸方向はほぼ一定の方向に揃っている。反応容器中に1週間保持した基板には光沢を有する連続的な膜が形成されており、図4(B)に示すような方向性を有する細長い形状の組織が観察された。

【0034】このシリカメソ構造体の薄膜が形成された基板をX線回折分析で分析した。その結果、面間隔3.50nmの、ヘキサゴナル構造の(100)面に帰属される強い回折ピークが確認され、この薄膜がヘキサゴナルな細孔構造を有することが確かめられた。広角の領域には回折ピークが認められないことから、壁を構成するシリカは非晶質であることがわかった。

【0035】このシリカメソ構造体の中のメソポアの配向を調べるために、高分解能走査型電子顕微鏡で、図4(A)の粒子のエッジ部分の観察を行った。その結果、図5に模式的に示すように、粒子の長軸方向に平行に約40Åの間隔の縞が観察された。この縞模様は連続膜上の組織のエッジでも認められた。このことから、本実施例で作成したメソポーラスシリカ膜内でのメソポアの配向が確認された。

【0036】この、シリカメソ構造体の薄膜を作成した基板をマッフル炉に入れ、1℃/分の昇温速度で550℃まで昇温し、空気中で10時間焼成した。焼成後の基板表面の形状には、焼成前と比較して大きな差異は認められなかった。さらに、焼成後の薄膜のX線回折分析の結果、面間隔3.3nmの強い回折ピークが観測され、ヘキサゴナルな細孔構造が保持されていることが確かめられた。焼成後にも、広角領域には回折ピークは確認されておらず、壁のシリカは非晶質のままであることが確認された。また、赤外吸収スペクトル等の分析により、この焼成後の試料には既に界面活性剤に起因する有機物成分は残存していないことが確かめられた。

【0037】焼成前後の薄膜を、フォーカストイオンビーム(FIB)を用いて、図4で観察されるような細長い構造の長軸方向に垂直な方向に切断し、断面の透過電子顕微鏡(TEM)観察を行ったところ、いずれの場合にも、断面にヘキサゴナル構造の細孔が確認され、メソポアはこの方向に配向していることがここでも確認された。シリカメソ複合体薄膜の断面を観察した場合の模式図を図1に示す。

【0038】この様に、シリコン(110)基板上で、シリカメソ複合体、及びメソポーラスシリカの配向性を有する連続膜を形成することができた。

【0039】本実施例において、基板を溶液中に保持するかわりに、(110)研磨面を溶液表面に接触させるように保持した場合にも、同様の構造のシリカメソ複合

体薄膜、及びメソポーラスシリカ薄膜を作成することができた。

【0040】(比較例)片面研磨、p型、比抵抗100ΩcmのSi(100)、及び(111)基板を2cm×2cmの大きさにカットした後、実施例1と同様に1%のフッ化水素酸溶液で処理し、表面の自然酸化膜を除去した。この処理の後、基板を純水で十分に洗浄した後に、研磨面が下向きになるように基板ホルダーに挟み、テフロン容器中に静置した。

【0041】Si(100)基板は、表面での原子配列は4回対称性を有し、(111)基板では表面の原子配列は3回対称性を有している。

【0042】実施例1と同じ組成の界面活性剤溶液を調整し、実施例1と同量のTEOSを添加し、2分30秒攪拌した後、上記基板を保持した基板ホルダーの入ったテフロン容器に入れ、基板が溶液中に保持されるようにした。この後実施例1と同じステンレス製の密閉容器に入れた後に80℃に保ったオープン中に保持した。保持時間は、2時間～2週間とした。

【0043】所定の時間反応溶液と接触させた基板は、容器から取り出し、純水で十分に洗浄した後に試料として用いた。

【0044】反応溶液と1日接触させた基板を乾燥させた後に(111)基板上に作成されたメソ構造体膜の、光学顕微鏡で観察された形状を模式的に図6に示す。この図に示したように、(111)基板上では、個々の粒子が特定の方向に揃っておらず、ランダムな粒子同士の融合が確認された。1週間以上反応容器中に保持した試料では、連続した光沢のある膜が得られたものの、光学顕微鏡において粒界に起因するランダムなストライプ状組織が観察された。(100)基板上で形成される膜の形状も(111)基板上で形成される構造とほとんど差異はなかった。

【0045】粒子内部のメソポアの配向は実施例1と同様に高分解能走査型電子顕微鏡を用いて調べた。その結果、ランダムな形状の粒子のエッジにおいて、粒子の形状に平行な縞状のストライプが観察され、膜内部のメソポアは面内で一軸配向していないことが確認された。

【0046】(実施例2)本実施例は、基板として、砒化ガリウムの(110)基板を用いた場合の例である。

【0047】片面研磨、p型、比抵抗100ΩcmのGaAs(110)基板を2cm×2cmの大きさにカットした後、研磨面が下向きになるように基板ホルダーに挟み、テフロン容器中で、実施例1で用いたものと同じ組成の溶液中に保持した。保持時間は、2時間、及び2週間とした。

【0048】所定の時間反応溶液と接触させた基板は、容器から取り出し、純水で十分に洗浄した後に試料として用いた。

【0049】反応溶液と接触させたGaAs(110)

基板を乾燥させた後に、光学顕微鏡で観察したところ、シリコン(110)基板上で観察された形状とはほぼ同じ、方向の揃った細長いメソ構造体粒子の析出が確認された。反応容器中に1週間保持した基板には光沢を有する連続的な膜が形成されており、シリコン(110)の場合同様に、方向性を有する細長い形状の組織が観察された。

【0050】実施例1の場合と同様にX線回折分析によって、この膜の構造を検討した結果、砒化ガリウム基板上にもシリコン基板上と同様ヘキサゴナルな細孔構造を有するシリカメソ構造体薄膜が形成されていることが確認された。

【0051】このシリカメソ構造体の中のメソポアの配向を高分解能走査型電子顕微鏡で調べたところ、実施例1のシリコン基板の場合と同様に配向した粒子のエッジに粒子の長軸方向と平行に間隔約40Åのストライプが観察され、膜内でのメソポアの配向が確認された。

【0052】このメソ構造体薄膜をエタノール中に浸漬し、70℃で24時間抽出を試みたところ、一度の抽出によって90%以上の界面活性剤が、シリカメソ構造体薄膜から除去された。同じ抽出操作を2回繰り返し行なった試料では、95%以上の界面活性剤を除去することができた。抽出後の薄膜を乾燥させエタノールを除去することによってメソポーラスシリカを得た。

【0053】本実施例に用いた、溶剤抽出により界面活性剤ミセルを除去する方法は、界面活性剤を完全に除去することは困難であるものの、酸化雰囲気における熱処理に比較的弱い基板上に形成されたシリカメソ複合体薄膜から界面活性剤を除く方法として有効であることが示された。

【0054】(実施例3)本実施例は、基板上に形成されたシリカメソ複合体から、超臨界状態の流体を用いた抽出によって界面活性剤を除去して配向メソポーラスシリカ薄膜を作成した例である。実施例1と同じ、シリコン(110)基板上に実施例1と同じ手順でシリカメソ構造体薄膜を作成した。

【0055】このメソ構造体薄膜をエタノール中に浸漬し、複合体中の液相を完全にエタノールに置換する。この場合、実施例3で述べたように、エタノール中に界面活性剤は溶出してくる。この後、薄膜試料を図7のような構成の超臨界乾燥装置中に入れ、二酸化炭素を流体として用いて31℃、72.8気圧の超臨界条件で有機物の抽出を行った。赤外吸収スペクトル等の分析により、超臨界条件の下で乾燥させた後のメソポーラスシリカ中には有機物はほとんど残存しておらず、ほぼ完全に界面活性剤を除去することができたことが確認された。図7において、71はCO₂ポンペ、72はチラー、73はポンプ、74はプレヒーター、75は抽出器、76はヒーター、77はセパレータ、78はガスメータ、79はバルブを示す。

【0056】本実施例で用いた方法は、実施例3で述べた方法よりも複雑な装置が必要となるが、低温において、より完全に界面活性剤を除去できる方法である。

【0057】また、超臨界状態の流体を用いた乾燥では、乾燥時に発生する応力を0にすることができるため、メソ構造を全く破壊することなしにメソポーラスシリカ薄膜を得ることができる。

【0058】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、表面における原子配列が2回対称性を有する方位の単結晶基板、例えばダイヤモンド型構造、もしくは閃亜鉛鉱型構造を有する単結晶の(110)基板を用いることで、配向性を有するシリカメソ複合体薄膜、及びメソポーラスシリカ薄膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で作成した本発明の配向シリカメソ複合体薄膜、及びメソポーラス薄膜の断面TEM像の模式図である。

【図2】本発明において、シリカメソ複合体薄膜を形成するための反応容器の図である。

【図3】反応溶液中における基板の保持方法を説明するための図である。

【図4】本発明の実施例1で、2時間、及び2週間の反応時間で作成された薄膜の光学顕微鏡像の模式図である。

【図5】本実施例1で作成した膜において、高分解能走査型電子顕微鏡で観察されたメソポアの様子の模式図である。

【図6】本明細書の比較例において1日の反応時間で作成されたシリコン(111)基板上のシリカメソ複合体薄膜の光学顕微鏡像の模式図である。

【図7】本発明の実施例3で使用した超臨界乾燥装置の構成を示す概略図である。

【符号の説明】

- 11 石英ガラス基板
- 12 界面活性剤ロッド状ミセルまたは空孔
- 13 シリカ
- 21 テフロン容器
- 22 テフロン蓋
- 23 テフロン製基板ホルダー
- 24 シール(リング)
- 25 基板
- 31 反応溶液
- 32 基板
- 71 CO₂ポンペ
- 72 チラー
- 73 ポンプ
- 74 プレヒーター
- 75 抽出器
- 76 ヒーター

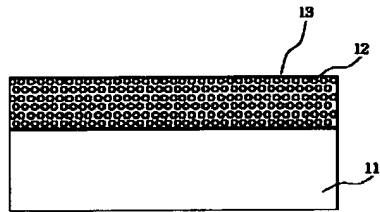
11

77 セパレータ

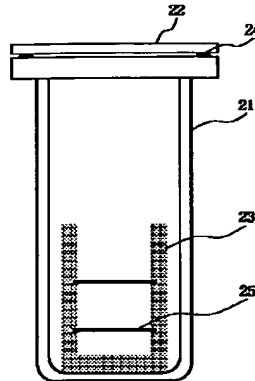
78 ガスメータ

79 バルブ

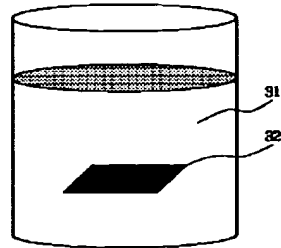
【図1】



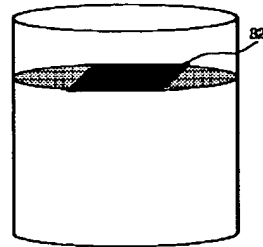
【図2】



【図3】



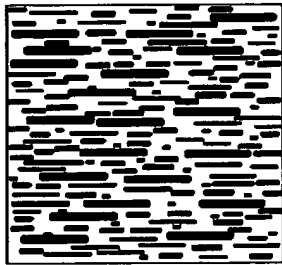
(A)



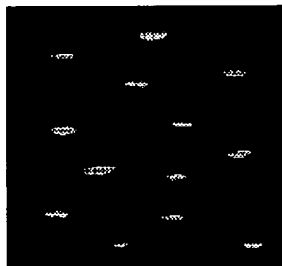
(B)

【図4】

→ 長方向

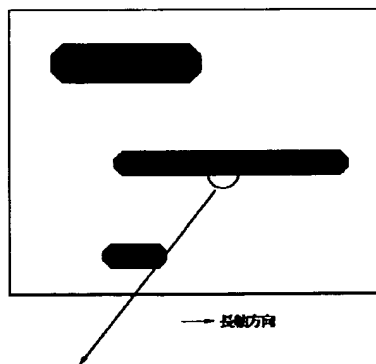


(A)

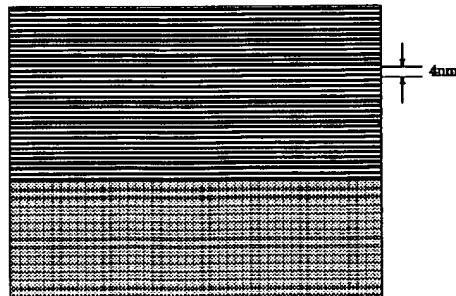


(B)

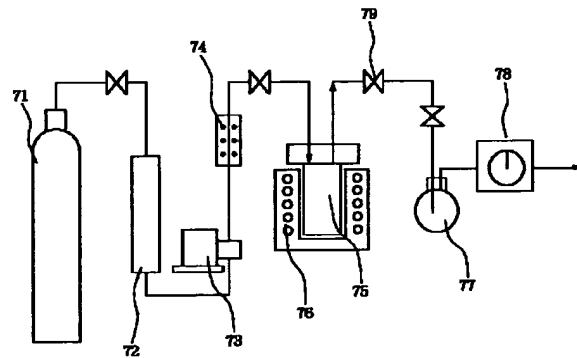
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G066 AA22B AA32D AB18A BA03
BA31 FA11 FA21 FA40
4G069 AA01 AA08 AA12 BA02A
BA02B BA17 BA18 BA21C
BD05C BE06C BE17C EA08
EC09X EC14Y EC22X EC22Y
FA01 FA03 FB08 FB17 FB18
FB36 FC02 FC03
4G075 AA25 BA10 BD16 CA02 CA51
CA57 EA06 FC02
4G077 AA02 AB02 BA04 BE46 FJ06
HA12